

⑤1

Int. Cl.:

D 06 m, 15/48

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

8 k, 3

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 253 063

②1

Aktenzeichen: P 22 53 063.8

②2

Anmeldetag: 28. Oktober 1972

④3

Offenlegungstag: 3. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 28. Oktober 1971

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 193569

⑤4

Bezeichnung: Präparat und Verfahren zum schmutzabweisenden Ausrüsten von Polyester enthaltenden Geweben

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Hoeppener, A.;
Wolff, H. J., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Beil, H. Chr., Dr. jur.;
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt

⑦2

Als Erfinder benannt: Basadur, Marino Sidney, Cincinnati, Ohio (V. St. A.)

DT 2 253 063

ORIGINAL INSPECTED

RECHTSANWÄLTE
 DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
 ALFRED NOEPPNER
 DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
 DR. JUR. HANS CHR. BEIL

27. Okt. 1972

623 FRANKFURT AM MAIN-HÖCHST
 ADELONSTRASSE 59

Unsere Nr. 18 244

The Procter & Gamble Company
 Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Präparat und Verfahren zum schmutzabweisenden Ausrüsten von Polyester enthaltenden Geweben.

Die Erfindung betrifft ein Präparat und ein Verfahren, das die Entfernung von Verschmutzungen vom zuvor imprägnierten Gewebe erleichtert. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Präparat und ein Verfahren, das die Entfernung von öligen Verschmutzungen und Flecken von zuvor imprägnierten Geweben aus Polyesterfasern oder Geweben aus Kombinationen aus Polyesterfasern und anderen Fasern (beispielsweise

-2-

309818/1094

ischungen aus 65 % Polyester und 35 % Baumwolle) erleichtert. Hiernach wird auf das Gewebe eine wässrige Lösung eines schmutzabweisenden Mittels aufgetragen, die einen pH-Wert im sauren Bereich besitzt und der Polyesterfaser hydrophile Eigenschaft verleiht. Erfindungsgemäß wird unter dem Begriff "Lösung" sowohl eine Dispersion als auch eine echte Lösung verstanden.

Bekanntlich neigen Gewebe aus Polyesterfasern, die zumeist Copolymere aus Äthylenglykol und Terephthalsäure sind, und beispielsweise die Handelsbezeichnungen Dacron, Fortrel, Kodel und Blue C Polyester tragen, dazu, verhältnismäßig hydrophob zu sein. Der hydrophobe Charakter dieser Gewebe beseitigt oder vermindert die Fähigkeit des Wassers, das Gewebe zu benetzen, was zum Entfernen von öligen Verschmutzungen und öligen Flecken beim Waschen erforderlich ist. Da die Faser selbst hydrophob oder oleophil ist, neigen ölige Verschmutzungen oder ölige Flecken, die entweder beim normalen Gebrauch oder durch ein Versehen auf dem Gewebe abgelagert werden, dazu, von der Oberfläche der Faser "angezogen" zu werden und erschweren damit ihre Entfernung beim Waschen oder Reinigen. In der gleichen Weise wie Polyester-gewebe können auch andere Gewebe, beispielsweise Baumwoll-gewebe, durch Ölflecken oder Ölablagerungen verschmutzt werden. Da jedoch Baumwollfasern hydrophiler als Polyester-fasern sind, können daraus hergestellte Gewebe wegen ihrer größeren Affinität zum Wasser leichter von öligen Flecken und öligen Verschmutzungen befreit werden. Der Unterschied im hydrophilen/hydrophoben Charakter der Fasern ist teilweise auf deren Grundbausteine zurückzuführen. Da Polyester-fasern Copolymere aus Terephthalsäure und Äthylenglykol sind, enthalten sie nur wenig freie hydrophile Gruppen, d.h. Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, an denen Wasserstoffbindungen auftreten können, und besitzen daher nur geringe Affi-

nität zum Wasser, während Baumwolle, die ein Cellulosederivat ist; das eine große Anzahl von hydrophilen Hydroxylgruppen enthält, eine größere Affinität zum Wasser besitzt und mit Wasser verträglich ist.

Da Baumwolle hydrophil ist, ballen sich beim Waschen, d.h. bei der Berührung mit Wasser, auf der Faser befindliche ölige Verschmutzungen zu einem Tropfen zusammen, wie sich auch Öltropfen an der Oberfläche einer Mischung aus Öl und Wasser bilden. Durch mechanische Einwirkung beim Waschen und die Wirkung von synthetischen Reinigungsmitteln und Gerüststoffen, die normalerweise in der Waschstufe des Reinigungsverfahrens verwendet werden, wird der Öltropfen vom Gewebe entfernt. Im Gegensatz hierzu dringt das Wasser im Falle von Polyesterfasern nicht in das Gewebe ein. Wegen der hydrophoben Eigenschaften dieses Gewebes und der fehlenden Affinität der öligen Verschmutzungen oder Flecken zum Wasser neigen die öligen Verschmutzungen dazu, vom Gewebe zurückgehalten zu werden.

Da Polyester und Polyestermischgewebe (beispielsweise Gewebe aus Polyester/Baumwolle-Mischungen) gegen ölige Verschmutzungen empfindlich und die einmal verschmutzten Gewebe schwierig zu reinigen sind, haben die Hersteller von Polyesterfasern, Polyestergeweben und Mischgeweben versucht, die hydrophilen Eigenschaften der Polyester zu steigern, so daß die Gewebe beim Waschen leichter gereinigt werden.

Es sind bereits viele Versuche unternommen worden, die hydrophilen Eigenschaften von Polyestergeweben und Geweben aus Mischungen von Baumwoll- und Polyesterfasern zu steigern. All diese Versuche betreffen Verfahren, die entweder

vom Faser- oder vom Textil-Hersteller angewendet werden. In der niederländischen Patentanmeldung 65/09456 (vgl. auch D. A. Garrett and P. N. Hartley, J. Soc. Dyers and Colourists, 82, 7, 252-7 (1967) und Chem. Eng. News, 44, 42-43 (17. Oktober 1966)) wird die Behandlung von Polyester-gewebe beschrieben, wonach ein Copolymeres aus Terephthal-säure und einem Polyäthylenglykol unter Verwendung einer Emulsion, die 20 % dieses Copolymeren und ein Polyester-quellmittel, beispielsweise Benzylalkohol, enthält, auf das Gewebe aufgetragen und erwärmt wird. Mit dieser Behan-dlung wird angestrebt, der ursprünglichen Polyesterfaser mehr hydrophile Eigenschaften zu verleihen und die Neigung der Polyesterfaser, ölige Flecken zurückzuhalten, herabzu-setzen.

In der Literatur werden noch weitere Appreturen für Poly-estergewebe beschrieben. Beispielsweise wird in der DT-PS 1 194 363 die Verwendung eines Polyäthylenglykol-Itacon-säure-Polymeren als antistatisches Mittel für synthetische Fasern beschrieben, wodurch die Schmutzaufnahme vermindert wird. In der niederländischen Patentanmeldung 65/02428 und der belgischen PS 641 882 werden die Behandlung von Poly-esterfasern mit Polyäthylenglykol-Lösungen beschrieben, wodurch die hydrophilen Eigenschaften der Fasern gesteigert werden. Weiterhin wird in der FR-PS 1 394 401 die Behandlung einer Polyesterfaser mit einem Alkohol oder Glykol in Gegen-wart einer starken nichtflüchtigen Säure beschrieben, wo-durch die hydrophilen Eigenschaften des Gewebes vergrößert werden.

Wie aus der Literatur bekannt ist, verhalten sich Gewebe aus Polyesterfasern und Polyester- Baumwolle-Fasermischungen bei der Wäsche nicht so, wie es für Baumwollgewebe typisch ist.

Bekanntlich bestehen die Schwierigkeiten von Polyestern und Polyester-Baumwolle-Mischungen darin, daß derartige Fasern wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften leicht durch ölige Verschmutzungen befleckt werden und darüberhinaus nur schwer wieder von diesen Verschmutzungen befreit werden können. Polyestergewebe neigen daher dazu, Öl aufzunehmen, d.h., sie ziehen beim Waschen ölige Verschmutzungen aus dem Waschwasser an.

Aus diesem Grunde hat man versucht, die unerwünschten Eigenschaften der Polyesterfaser entweder dadurch zu verändern, daß in die Polyesterfaser stärker hydrophile Eigenschaften eingebaut wurden oder an der Oberfläche der Fasern stärker hydrophile Produkte als die Basispolyesterfaser adsorbiert wurden. Die bisherigen Versuche betrafen alle eine Appretur der Faser oder des Gewebes durch den Hersteller der Faser oder des Gewebes und stehen nicht im Zusammenhang mit dem Waschverfahren des Gewebes. Die Polyesterfaser oder das Gewebe wurden daher nur einmal behandelt und die hydrophilen Eigenschaften mit jeder nachfolgenden Wäsche vermindert. In einigen Fällen kann die Textilausrüstung zum Verbessern der hydrophilen Eigenschaften des Gewebes vollständig unwirksam werden, wenn unter verschärften Bedingungen gewaschen wird, beispielsweise bei der kommerziellen Wäsche unter Anwendung eines hohen pH-Wertes und hoher Temperaturen. Wenn die hydrophilen Eigenschaften der Faser oder des Gewebes durch wiederholtes Waschen beseitigt oder bis zu den ursprünglichen Eigenschaften der Faser herabgesetzt sind, ist es wieder schwierig, ölige Verschmutzungen vom Gewebe zu entfernen.

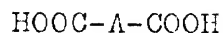
Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren, wonach schmutzabweisende Mittel, die später näher erläutert werden, aus

einer verdünnten wässrigen sauren Lösung, vorzugsweise bei der Spülstufe des Waschverfahrens, auf die Polyester enthaltenden Gewebe aufgetragen werden können, wodurch sich bei späterem Waschen ölige Verschmutzungen leichter entfernen lassen. Zusätzlich betrifft die Erfindung Präparate, die in diesem Verfahren verwendet werden können.

Im breitesten Sinne betrifft die Erfindung eine Verbesserung beim Waschen von Polyester enthaltenden Geweben, wonach eine erneuerbare schmutzabweisende Appretur aus einer verdünnten wässrigen sauren Lösung des später definierten schmutzabweisenden Mittels auf die Gewebe aufgetragen wird, wodurch ölige Verschmutzungen, die später auf dem Gewebe abgelagert werden, bei der nächsten Wäsche leichter entfernt werden können. Vorzugsweise wird die erneuerbare schmutzabweisende Appretur bei der abschließenden Spülstufe des Waschverfahrens aufgetragen, um die Entfernung anschließend abgelagerter öligter Verschmutzungen bei der nächsten Wäsche zu erleichtern.

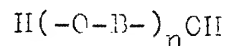
Die schmutzabweisenden Mittel der Erfindung sind Copolymere, die aus den folgenden Komponenten bestehen:

- (1) Einer dibasisigen Carbonsäure der folgenden allgemeinen Formel



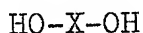
in der A = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen-, Arylen-, Aralkylen-, Alkarylen- oder ein Cycloalkylenrest mit 3 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen sein kann,

- (2) einer glykolischen Verbindung, die ein Polyglykol der folgenden allgemeinen Formel sein kann



in der B = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen sein kann, und n = den Polymerisationsgrad bedeutet, der von etwa 6 bis etwa 500 betragen kann und vorzugsweise, jedoch erfindungsgemäß nicht unbedingt erforderlich,

- (3) einer glykolischen Verbindung, die ein Glykol der folgenden allgemeinen Formel sein kann



in der X = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen sein kann,

wobei das Molverhältnis von dibasischer Säure zu den insgesamt vorliegenden glykolischen Verbindungen 1 : 1 beträgt und das Durchschnittsmolekulargewicht des Copolymeren etwa 1000 bis etwa 100 000 beträgt.

Verbindungen der Komponente (1), in denen A = einen Alkylenrest bedeutet, enthalten beispielsweise einen Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Octylen-, (Methylen)-äthylen- (d.h.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$), Dodecylen- oder Tetradecylenrest; wenn A = ein Arylenrest ist, eignen sich beispielsweise ein Phenylen- oder Biphenylenrest; wenn A = ein Aralkylenrest ist, eignen sich beispielsweise ein 2-Phenylpropylen- oder 2-Phenylbutylenrest; wenn A = ein Alkarylenrest ist, eignen sich beispielsweise ein 2-Propylphenylen- oder 2-Äthylphenylenrest; wenn A = ein Cycloalkylenrest ist, eignen sich beispielsweise ein Cyclobutylen-, Cyclopentylen, Cyclohexylen-, Cyclooctylen- oder Cyclotetradecylenrest. Bevorzugt wird ein Phenylenrest, wobei die bevorzugte Dicarbonsäure Terephthalsäure ist, da Terephthalsäure einen integrierenden Bestand-

teil des Polyesters darstellt, der hydrophil gestaltet werden soll. Ebenfalls werden Butylen-, Biphenylen- und (Methylen)-Äthylenreste bevorzugt.

Verbindungen der Komponente (2), in denen B = einen Alkylenrest bedeutet, enthalten beispielsweise einen Äthylen-, Propylen- oder Butylenrest; wenn B = ein Cycloalkylenrest ist, eignen sich beispielsweise ein Cyclopropylen- oder Cyclobutylenrest. Bevorzugt wird ein Äthylenrest. Das bevorzugte Polyglykol ist Polyäthylenglykol. Polyäthylenglykol wird bevorzugt, da es das hydrophilste der verwendbaren Polyglykole ist.

Vermerkt sei, daß die Komponente (2), die ein Polyglykol ist, einen Polymerisationsgrad von etwa 6 bis etwa 500 besitzt und beispielsweise etwa 6 bis etwa 500 Alkenoxy- oder Cycloalkenoxygruppen eine Polyglykolkette bilden. Das Polyglykol kann ein Homopolymeres eines einzelnen Glykols sein. Das Polyglykol kann aber auch ein Copolymeres einer Mischung der einzelnen Glykole sein, wobei die einzelnen Glykole in der Glykolcopolymerkette statistisch verteilt sind. Weiterhin können die Polyglykole auch Copolymere aus Mischungen von Homopolymeren der einzelnen Glykole sein, wobei die Homopolymeren statistisch in der Glykolcopolymerkette verteilt sind. Das bevorzugte Polyglykol ist ein Homopolymeres des Äthylenglykols. Der Polymerisationsgrad beträgt etwa 6 bis etwa 500 und ergibt damit ein Polyglykolmolekulargewicht von etwa 300 bis etwa 20 000. Bevorzugt wird ein Polyglykolpolymerisationsgrad von etwa 30 bis etwa 40, was einem Molekulargewicht von etwa 1300 bis etwa 1800 entspricht.

Wenn in der Komponente (3), die gegebenenfalls ein Bestand-

teil der erfindungsgemäßen Copolymeren ist, X = einen Alkylenrest bedeutet, so eignen sich dafür beispielsweise Äthylen-, Propylen- oder Butylenreste; wenn X = einen Cycloalkylenrest bedeutet, so eignen sich dafür beispielsweise Cyclopropylen- oder Cyclobutylenreste. Bevorzugt wird ein Äthylenrest. Das bevorzugte Glykol ist Äthylenglykol.

Das schmutzabweisende Mittel, das, wie beschrieben, ein Copolymeres aus einer dibasigen Säure und Glykolverbindungen im Molverhältnis von 1 : 1 ist, kann im einzelnen ein Copolymeres der Terephthalsäure mit Polyäthylenglykol, mit Polyäthylenglykol und Äthylenglykol, mit Polypropylenglykol, mit Polypropylenglykol und Äthylenglykol oder mit einem Copolymeren aus Äthylenglykol und Propylenglykol sein. Ebenfalls eignen sich Copolymere der Adipinsäure mit Polyäthylenglykol, mit Polyäthylenglykol und Äthylenglykol, mit Polypropylenglykol, mit Polypropylenglykol und Äthylenglykol oder mit einem Copolymeren aus Äthylenglykol und Propylenglykol. Geeignet sind ferner Copolymere der Itaconsäure mit Polyäthylenglykol, mit Polyäthylenglykol und Äthylenglykol, mit Polypropylenglykol, mit Polypropylenglykol und Äthylenglykol oder mit einem Copolymeren aus Äthylenglykol und Propylenglykol. Alle erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten die dibasige Säure und die Glykolverbindungen im Molverhältnis von 1 : 1. Die Copolymeren besitzen ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 100 000. Wenn die glykolische Komponente des Polymeren ein Polyglykol und ein Glykol enthält, beträgt das Molverhältnis vom Polyglykol zum Glykol vorzugsweise etwa 5 : 1 bis etwa 1 : 5.

Bevorzugt wird als schmutzabweisendes Mittel ein Copolymer-

res der Terephthalsäure mit einem Polyäthylenglykol, dessen Polymerisationsgrad etwa 35 beträgt, und mit Äthylenglykol, wobei die drei Komponenten in einem Molverhältnis von Säure : Polyglykol : Glykol von 1 : 0,8 : 0,2 bis 1 : 0,2 : 0,8 vorliegen, d.h. ein 1 : 1 Molverhältnis von Säure zu den insgesamt vorhandenen Glykolverbindungen und ein 4 : 1 bis 1 : 4 Verhältnis von Polyglykol zu Glykol besteht. Das Durchschnittsmolekulargewicht dieses Polymeren beträgt etwa 3000 bis etwa 5000. Besonders bevorzugt wird ein Polymeres, dessen Verhältnis von Terephthalsäure : Polyäthylenglykol : Äthylenglykol = 1 : 0,45 : 0,55 beträgt.

In der US-PS 3 416 952 wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Copolymeren beschrieben.

Wenn die oben beschriebenen schmutzabweisenden Mittel in einer verdünnten wässrigen Lösung vorliegen, in die Polyester- oder Polyestertermisch-Gewebe eingetaucht werden, adsorbieren die Polyesterfasern das schmutzabweisende Mittel, das auf den Fasern einen hydrophilen Film bildet, der auf den Fasern verbleibt, wenn die Gewebe aus der Lösung genommen und getrocknet werden. Der Film bewirkt, daß die Polyesterfasern besser benetzbar sind und daher ölige Verschmutzungen und Flecken, die vor der nächsten Wäsche auf dem Gewebe abgelagert werden, bei dieser Wäsche leichter entfernt werden, als wenn kein schmutzabweisendes Mittel auf den Polyesterfasern zugegen ist. Die Hauptmenge des aus dem wässrigen Bad auf den Polyesterfasern abgelagerten schmutzabweisenden Mittels wird bei der ersten darauf folgenden Wäsche wieder entfernt. Vorzugsweise wird daher bei der Spülstufe des jeweiligen Waschverfahrens ein neuer Film des schmutzabweisenden Mittels aufgetragen. Wenn bei dem Waschverfahren mehrere Spülstufen vorgesehen sind, ist es

zweckmäßig, daß das schmutzabweisende Mittel bei der letzten Spülstufe aufgetragen wird, da anschließende Spülungen wieder einen Teil des schmutzabweisenden Mittels vom Gewebe entfernen würden. Durch die oben beschriebene Erneuerung der schmutzabweisenden Appretur nach jedem Waschen wird während der Lebenszeit des Gewebes ein relativ hoher und konstanter Spiegel von Beständigkeit gegen Verschmutzungen aufrechterhalten.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen schmutzabweisenden Mittel weit wirksamer aus einem verdünnten wässrigen Bad auf dem Gewebe abgelagert werden können, wenn das Bad einen sauren pH-Wert aufweist, vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 3,0 bis 7,0, insbesondere von etwa 3,5 bis 6,5. Wenn das wässrige Bad einen pH-Wert im sauren Bereich aufweist, werden bei einer gegebenen Konzentration des schmutzabweisenden Mittels dem Polyester enthaltenden Gewebe deutlich verbesserte schmutzabweisende Eigenschaften verliehen. Es ist daher möglich, relativ geringe Konzentrationen des schmutzabweisenden Mittels zu verwenden und somit besonders wirtschaftlich zu arbeiten.

Wenn erfindungsgemäß bei einem pH-Wert im sauren Bereich gearbeitet wird, beträgt die Konzentration des schmutzabweisenden Mittels im wässrigen Bad zweckmäßig etwa 0,001 bis etwa 1,0 Gewichtsprozent. Vorzugsweise beträgt die Konzentration etwa 0,004 bis etwa 0,25 Gewichtsprozent. Die Menge des Gewebes im wässrigen Bad kann in einem sehr weiten Bereich liegen, beträgt jedoch im allgemeinen etwa 1 bis 50 Gewichtsprozent des Wassers, vorzugsweise etwa 3 bis 25 Gewichtsprozent des Wassers.

Im allgemeinen wird ein wässriges Bad bevorzugt, das einen

-12-

2253063

Emulgator enthält, der dazu beiträgt, das schmutzabweisende Mittel gleichmäßig zu dispergieren. Für diesen Zweck eignen sich Emulgatorkonzentrationen von etwa 0,000 05 bis etwa 0,05 %, bezogen auf die wässrige Lösung. Geeignete Emulgatoren werden später erläutert.

Die Temperatur des wässrigen Bads kann etwa 10 bis etwa 100°C betragen und liegt vorzugsweise bei etwa 38 bis etwa 54°C. Die Gewebe sollten mindestens 0,5 Minuten, bevorzugt etwa 2 bis etwa 9 Minuten in dem wässrigen Bad liegen. Die Wasserhärte des wässrigen Bads ist bei Ausführung der Erfindung nicht kritisch.

Wie bereits erwähnt, wird das schmutzabweisende Mittel bei der abschließenden Spülstufe auf das Gewebe aufgebracht. Bei der kommerziellen Wäsche ist es üblich, daß bei der letzten Spülstufe (zumeist der letzten von mehreren Spülstufen) im sauren pH-Bereich gearbeitet wird. Die Anwendung der Erfindung erfordert daher bei der kommerziellen Wäsche keine Änderung der Arbeitsbedingungen. Bei der Wäsche im Haushalt wird dagegen normalerweise in einem pH-Bereich von etwa 7 bis 9 gespült. In diesem Falle ist daher bei Anwendung der Erfindung ein Abweichen von der üblichen Arbeitsweise erforderlich.

Die schmutzabweisenden Mittel der Erfindung müssen selbstverständlich nicht unbedingt während der Spülstufe eines Waschverfahrens auf das Polyester enthaltende Gewebe aufgebracht werden, sondern können zu beliebiger Zeit vor dem Beschmutzen des Gewebes aus einer verdünnten sauren wässrigen Lösung aufgetragen werden.

Im allgemeinen eignet sich jede saure Verbindung (beispielsweise eine Säure oder ein saures Salz), die in der wässrigen

-13-

BAD ORIGINAL

309818/1094

Lösung des schmutzabweisenden Mittels den gewünschten pH-Wert erzeugt, für die erfindungsgemäße Verwendung. Die saure Verbindung kann organischer oder anorganischer Natur sein, es ist lediglich erforderlich, daß sie genügend wasserlöslich ist, um den erforderlichen Säuregrad zu ergeben. Bevorzugt werden saure Verbindungen, die bei der kommerziellen Wäsche breite Verwendung gefunden haben. Geeignet sind beispielsweise Fluorkieselsäure, fluorkieselsaures Natrium, fluorkieselsaures Ammonium, saures Ammoniumfluorid, Essigsäure, saures Natriumfluorid und Salzsäure. Im allgemeinen werden fluorhaltige Säuren und saure Salze bevorzugt, da sie Rostflecken entfernen und zusätzlich eine saure Wirkung ergeben. Normalerweise werden die sauren Verbindungen in der wässrigen Lösung des schmutzabweisenden Mittels in einer Konzentration von etwa 0,001 bis etwa 0,04 Gewichtsprozent verwendet, um den angestrebten pH-Wert zu ergeben. Die im einzelnen erforderliche Menge ist von der Acidität der Verbindung, dem ursprünglichen pH des verwendeten Wassers und der Alkalinität, die durch die zu behandelnden Gewebe in die Lösung eingebracht wird, abhängig.

Die erfindungsgemäßen schmutzabweisenden Mittel und die sauren Verbindungen können dem Wasser einzeln in der gewünschten Konzentration zugesetzt werden, wobei die hier verwendbaren sauren Lösungen der schmutzabweisenden Mittel entstehen. Es ist jedoch auch möglich, Konzentrate aus Mischungen der sauren Verbindungen mit den schmutzabweisenden Mitteln herzustellen, die bei der Auflösung in Wasser die gewünschten sauren Lösungen der schmutzabweisenden Mittel ergeben. In den Konzentraten sind im allgemeinen etwa 2,5 bis etwa 95 Gewichtsprozent der sauren Verbindung und etwa 97,5 bis etwa 5 Gewichtsprozent des schmutzabweisenden Mittels enthalten. Die Art und Konzentration der sauren Verbindung in dem Präparat wird in der Weise ausgewählt,

2253063

daß nach der Auflösung des Präparats in Wasser bei einer Konzentration des schmutzabweisenden Mittels zwischen etwa 0,001 und etwa 1,0 Gewichtsprozent ein pH-Wert im sauren Bereich erhalten wird.

Die konzentrierten Präparate können weiterhin Verdünnungsmittel wie Salze (beispielsweise Na_2SO_4 oder NaCl) oder Lösungsmittel (beispielsweise Wasser oder Alkohol) enthalten und in fester, körniger, pulveriger, pastöser oder flüssiger Form hergestellt werden. Vorzugsweise sollten die Verdünnungsmittel wasserlöslich sein. Bevorzugt enthalten die Präparate Emulgatoren oder Dispergiermittel. Geeignet sind beispielsweise anionische, nichtionische, ampholytische oder zwitterionische Oberflächenaktivstoffe, die normalerweise in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent im Präparat enthalten sind. Beispiele geeigneter anionischer Oberflächenaktivstoffe sind die Natriumsalze von Fettalkoholsulfaten mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Fettalkoholkette und Natriumsalze von Alkylbenzolsulfonaten mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Geeignete nichtionische Oberflächenaktivstoffe sind beispielsweise die Polyäthylenoxidkondensate von Alkylphenolen, in denen die Alkylkette etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthält und die Menge des an jeweils ein Mol Alkylphenol kondensierten Äthylenoxids etwa 5 bis 25 Mol beträgt. Beispielsweise eignen sich das Kondensationsprodukt von einem Mol Nonylphenol mit 10 Mol Äthylenoxid und das Kondensationsprodukt von einem Mol eines C_{12} -Fettalkohols mit 10 Mol Äthylenoxid. Geeignete ampholytische Oberflächenaktivstoffe sind beispielsweise Derivate von aliphatischen sekundären oder tertiären Aminen, in denen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und ein Substituent eine anionische wasserlösliche Gruppe, beispielsweise eine Sulfat- oder Sulfogruppe trägt.

-15-

BAD ORIGINAL

309818/1094

Als ampholytische Oberflächenaktivstoffe können beispielsweise Natrium-3-dodecylaminopropionat und Natrium-3-dodecylaminopropansulfonat verwendet werden. Geeignete zwitterionische Oberflächenaktivstoffe sind beispielsweise Derivate von aliphatischen quaternären Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und ein Substituent eine anionische wasserlösliche Gruppe trägt. Als zwitterionische Oberflächenaktivstoffe können beispielsweise 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonium)propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat verwendet werden. Weiterhin können auch andere, beispielsweise die in "Detergents and Emulsifiers, 1969 Annual by John W. McCutcheon Inc." beschriebenen, Oberflächenaktivstoffe erfindungsgemäß verwendet werden.

Die wässrigen Lösungen der schmutzabweisenden Mittel können auch andere Textilbehandlungsmittel, beispielsweise Blaufarbstoffe und optische Aufheller und dergleichen, enthalten, damit die Textilien gleichzeitig mit diesen Mitteln und den schmutzabweisenden Mitteln behandelt werden können. Ebenso können derartige Textilbehandlungsmittel auch in die konzentrierten Präparate eingearbeitet werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Präparate kationische Geweweichmacher (beispielsweise Distearyltrimethylammoniumchlorid) enthalten oder beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, jedoch wird die Anwesenheit dieser Produkte nicht bevorzugt, da sie dazu neigen, bei einem sauren pH-Wert die Ablagerung der schmutzabweisenden Mittel auf die Polyesterfasern zu verzögern.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

2253063

B e i s p i e l 1

Ein weißes Gewebe aus 100 % Polyester (Typ 56 S/715 texturisiert doppelt verknüpft der Test Fabrics Inc., New York, N.Y.) wurde in Wasser gewaschen, das 0,5 % eines handelsüblichen Waschmittels der folgenden Zusammensetzung enthielt (Gewichtsprozent)

synthetisches anionisches Reinigungsmittel	4,2
synthetisches nichtionisches Reinigungsmittel	4,1
Natriumtripolyphosphat	12,4
Natriumcarbonat	18,5
Natriumhydroxid	15,5
Natriummetasilicat	34,5
Feuchtigkeit und Sonstiges aufgefüllt zu	100 .

Es wurde 10 Minuten bei 82°C gewaschen, anschließend 4 x bei 71°, 60°, 49° und 38°C gespült. Beim Waschen und in allen Spülstufen wurde weiches Wasser (0 Körner (grains)/ 3,79 l CaCO₃-Äquivalent) verwendet. Das Gewebe wurde dann für die Prüfung zu 35 cm²-Tuchmustern zerschnitten.

Es wurden fünf 260 g-Partien von Tuchmustern (etwa 73 Tuchmuster je Partie) abgewogen. Vier Parteien der Tuchmuster wurden mit dem aus der Tabelle 1 ersichtlichen Präparat bei dem ebenfalls aus der Tabelle ersichtlichen pH-Wert in Spüllösungen aus weichem Wasser schmutzabweisend präpariert. Die Behandlung bestand darin, daß die Gewebe 5 Minuten bei einer Temperatur von 49°C in die Spüllösung eingetaucht wurden. Anschließend wurden die Gewebe getrocknet. 10 Tuchmuster einer jeden der 5 Parteien wurden dann mit 1,6 cm³ schmutzigem Kurbelgehäuseöl in der Weise beschmutzt, daß das Öl aus einer Spritze in die Mitte der Tuchmuster tropfte. Das Öl wurde etwa 10 Minuten einwirken gelassen und anschließend die Lichtreflexion bei den beschmutzten und den nicht beschmutzten Mustern unter Verwendung der "L"-Ableseung mit einem Gardner XL-10 Farbdifferenz-Meßgerät

-17-

BAD ORIGINAL

309818/1094

2253063

(Gardner Laboratories, Chicago, Illinois) bestimmt. Die 5 getrennten Partien der Tuchmuster wurden dann entsprechend dem oben beschriebenen Waschverfahren gewaschen, wobei jedoch noch eine zweite Waschstufe mit einer 0,1 %igen Reinigungsmittelkonzentration nach der ersten Waschstufe und vor der 71°C-Spülung eingefügt wurde. Etwa 2,5 Minuten, nachdem die erste Waschstufe bei 82°C begonnen hatte, wurden der ersten 82°C-Waschlösung 1,6 cm³ Kurbelgehäuseöl zugesetzt. Nach der abschließenden 38°C-Spülung wurden die Muster getrocknet und wieder die Reflexion gemessen. Nach der folgenden Formel wurde die prozentuale Schmutzentfernung von den beschmutzten Mustern errechnet:

$$\frac{L(\text{gewaschen}) - L(\text{beschmutzt})}{L(\text{Original}) - L(\text{beschmutzt})} \times 100 = \% \text{ Schmutzentfernung.}$$

Vergleichsweise wurde das Weißbleibevermögen der nichtbeschmutzten Muster nach der folgenden Formel errechnet:

$$\frac{L(\text{gewaschen})}{L(\text{Original})} \times 100 = \% \text{ Weißbleibevermögen}$$

Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

BAD ORIGINAL

-15-

309818/1094

Tabelle 1

	1	2	3	4	5
% schmutzabweisendes Mittel ⁺ in der Behandlungslösung	Kontrolle ⁺⁺	0,051	0,051	0,051	0,051
pH der Behandlungslösung	--	8,0-8,2	6,0-7,1	4,0-3,9	3,5
% Na HF ₂ in der Behandlungslösung	--	0	0,0027	0,0067	0,04
% Schmutzentfernung	28	55,3	71,0	73,9	81,0
% Weißbleibevermögen	91,4	90,4	92,4	92,4	93,5

+ Das schmutzabweisende Mittel ist ein Copolymeres aus Terephthalsäure und Polyäthylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 35, und Äthylenglykol, wobei das Verhältnis Terephthalsäure : Polyäthylenglykol : Äthylenglykol = 1 : 0,45 : 0,55 beträgt und das Durchschnittsmolekulargewicht etwa 3000 bis etwa 5000 beträgt.

++ Das Kontrollmuster wurde beim Spülen nicht schmutzabweisend behandelt.

2253063

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß Polyestergewebe ausgezeichnet schmutzabweisend ausgerüstet sind, wenn sie vor dem Beschmutzen und Waschen mit einer Spüllösung, in der die erfindungsgemäßen schmutzabweisenden Mittel enthalten sind, behandelt werden. Den Ergebnissen ist weiterhin zu entnehmen, daß dieser Effekt noch verstärkt wird, wenn man die schmutzabweisenden Mittel bei einer sauren Spülung aufträgt.

Das in den obenbeschriebenen Versuchen verwendete schmutzabweisende Mittel wurde durch äquivalente Mengen der folgenden schmutzabweisenden Mittel ersetzt. Hierbei wurden im wesentlichen gleiche Ergebnisse für Schmutzentfernung und Weißbleibevermögen erhalten wie im ersteren Falle.

1. Copolymer aus Terephthalsäure, Polypropylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 40 und Äthylenglykol im Molverhältnis von 1 : 0,78 : 0,22 und einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 4000 bis 6000.
2. Copolymer aus Adipinsäure, Polyäthylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 40 und Äthylenglykol im Molverhältnis von 1 : 0,78 : 0,22 und einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 3000 bis 5000.
3. Copolymer aus Adipinsäure und Polypropylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 40 im Molverhältnis von 1 : 1 und einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 4000 bis 6000.
4. Copolymer aus Itaconsäure, Polyäthylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 30 und Äthylenglykol im Molverhältnis von 1 : 0,78 : 0,22 und einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 3000 bis 5000.

-20-

309818/1094

BAD ORIGINAL

2253063

5. Copolymer aus Itaconsäure und Polypropylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 40 im Molverhältnis von 1 : 1 und einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 4000 bis 6000.

Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Copolymer aus Terephthalsäure, Polyäthylenglykol und Äthylenglykol durch äquivalente Mengen von anderen Copolymeren ersetzt wurde. In diesen Copolymeren besaßen die Polyäthylenglykole Polymerisationsgrade von 10, 200 und 450 und die Copolymeren Molekulargewichte von etwa 2000, 50 000 und 80 000. Weiterhin wurde das Na HF_2 durch entsprechende Mengen anderer saurer Verbindungen ersetzt, wobei diese Verbindungen in solchen Mengen verwendet wurden, daß die gleichen pH-Werte wie in den oben beschriebenen Versuchen erzielt wurden. Die Werte für Schmutzentfernung und Weißbleibevermögen entsprachen im wesentlichen den oben beschriebenen Werten. Verwendet wurden Fluorkieselsäure, fluorkieselsaures Natrium, saures Ammoniumfluorid, Essigsäure und Salzsäure.

B e i s p i e l 2

Durch Mischen der folgenden Komponenten wurde ein flüssiges schmutzabweisendes Präparat hergestellt.

Schmutzabweisendes Mittel ⁺	14,5 Teile
Emulgator ⁺⁺	0,5 Teile
Na HF_2	2,5 Teile
Wasser	aufgefüllt zu 100 Teilen.

- ⁺ Copolymer aus Terephthalsäure, Polyäthylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 35 und Äthylenglykol, wobei das Verhältnis von Terephthalsäure : Polyäthylenglykol : Äthylenglykol = 1 : 0,45 : 0,55 betrug und das Durch-

2253063

schnittsmolekulargewicht etwa 3000 bis etwa 5000 betrug.

++ Kondensationsprodukt aus einer Mischung von sekundären C₁₁-C₁₅-Alkoholen und Äthylenoxid, wobei das Molverhältnis von Äthylenoxid: Alkohol etwa 9 : 1 betrug.

Das Präparat war eine wolkige, leicht gießbare Einphasenflüssigkeit. Das Präparat wurde im Verhältnis von 0,35 Teilen Präparat zu 100 Teilen Wasser in Wasser aufgelöst und ergab eine verdünnte Lösung des schmutzabweisenden Mittels mit einem pH von etwa 5. Die Lösung eignete sich zum erfindungsgemäßen Auftragen des schmutzabweisenden Mittels auf Polyester enthaltende Gewebe.

B e i s p i e l 3

Durch Mischen der folgenden Bestandteile wurde ein festes, konzentriertes schmutzabweisendes Präparat hergestellt.

Schmutzabweisendes Mittel ⁺	83 Teile
Emulgator ⁺⁺	3 Teile
Na HF ₂	<u>14 Teile</u>
	100 Teile

⁺ Verwendet wurde das schmutzabweisende Mittel des Beispiels 2.

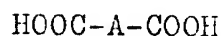
⁺⁺ Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Das Präparat war ein körniges Festprodukt und wurde im Verhältnis von etwa 0,06 Teilen Präparat zu 100 Teilen Wasser in Wasser aufgelöst. Es bildete sich eine verdünnte Lösung des schmutzabweisenden Mittels mit einem pH von etwa 5. Die Lösung eignete sich zum erfindungsgemäßen Auftragen des schmutzabweisenden Mittels auf Polyester enthaltende Gewebe.

Patentansprüche

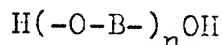
1. Präparat, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 5 bis etwa 97,5 Gewichtsprozent eines schmutzabweisenden Mittels und etwa 2,5 bis etwa 95 % einer wasserlöslichen sauren Verbindung enthält, wobei das schmutzabweisende Mittel ein Copolymer aus den folgenden Komponenten ist

- (1) einer dibasisigen Carbonsäure der folgenden allgemeinen Formel



worin A = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen-, Arylen-, Aralkylen-, Alkarylen- oder Cycloalkylenrest mit 3 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen sein kann, und

- (2) einer glykolischen Verbindung, die ein Polyglykol der folgenden allgemeinen Formel



ist, worin B = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen sein kann, und n = den Polymerisationsgrad angibt, der etwa 6 bis etwa 500 betragen kann, und das Verhältnis von Dicarbonsäure zu den im Copolymeren insgesamt enthaltenen glykolischen Verbindungen 1 : 1 beträgt und das Copolymer ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 100 000 besitzt.

2. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der bivalente organische Rest A = ein Phenylen-, Butylen-, Biphenylen- oder (Methylen-)äthylenrest ist.

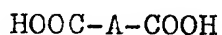
3. Präparat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der bivalente organische Rest A = ein Phenylenrest ist.
4. Präparat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyglykol ein Polyäthylenglykol ist.
5. Präparat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylenglykol einen Polymerisationsgrad von etwa 30 bis etwa 40 aufweist.
6. Präparat nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer als dritte Komponente ein Glykol der folgenden allgemeinen Formel enthält
$$\text{HO-X-OH}$$
worin X = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen sein kann.
7. Präparat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß X = ein Äthylenrest und das Glykol Äthylenglykol ist.
8. Präparat nach Anspruch 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Dicarbonsäure : Polyäthylenglykol : Äthylenglykol im Copolymeren etwa 1 : 0,8 : 0,2 bis 1 : 0,2 : 0,8 beträgt.
9. Präparat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Durchschnittsmolekulargewicht des Copolymeren etwa 3000 bis etwa 5000 beträgt.
10. Präparat nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als saure Verbindung Fluorkieselsäure, fluorkieselsaures Natrium, fluorkieselsaures Ammonium, Essigsäure,

saures Natriumfluorid oder Salzsäure verwendet wird.

11. Präparat nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzlichen Bestandteil etwa 0,1 bis etwa 10 % eines Emulgators enthält.

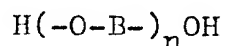
12. Verfahren zum schmutzabweisenden Ausrüsten von Polyester enthaltenden Geweben, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Gewebe eine verdünnte wässrige Lösung aufgetragen wird, die ein Copolymer aus den folgenden Komponenten enthält

(1) einer dibasigen Carbonsäure der folgenden allgemeinen Formel



worin A = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen-, Arylen-, Aralkylen-, Alkarylen- oder Cycloalkylenrest mit 3 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen sein kann, und

(2) einer glykolischen Verbindung, die ein Polyglykol der folgenden allgemeinen Formel



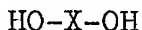
ist, worin B = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen sein kann, und n = den Polymerisationsgrad angibt, der etwa 6 bis etwa 500 betragen kann, und das Verhältnis von Dicarbonsäure zu den im Copolymeren insgesamt enthaltenen glykolischen Verbindungen 1 : 1 beträgt und das Copolymer ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 100 000 besitzt,

wobei das Copolymer in einer Konzentration von etwa 0,001 bis etwa 1,0 Gewichtsprozent in der wässrigen

2253063

Lösung enthalten ist und die Lösung einen sauren pH aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH der wässrigen Lösung etwa 3,0 bis 7,0 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung einen pH von etwa 3,5 bis etwa 6,5 aufweist und das Copolymer in einer Konzentration von etwa 0,004 bis etwa 0,25 Gewichtsprozent enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der bivalente Rest A des Copolymeren ein Phenyl-, Butyl-, Biphenyl- oder (Methylen-)äthylenrest ist.
16. Verfahren nach Anspruch 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der bivalente Rest A des Copolymeren ein Phenylrest ist.
17. Verfahren nach Anspruch 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyglykol ein Polyäthylenglykol ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylenglykol einen Polymerisationsgrad von etwa 30 bis etwa 40 aufweist.
19. Verfahren nach Anspruch 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer als dritte Komponente ein Glykol der folgenden allgemeinen Formel enthält




worin X = ein bivalenter organischer Rest ist, der ein

2253063


Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen sein kann.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß X = einen Äthylenrest bedeutet und das Glykol Äthylenglykol ist.
21. Verfahren nach Anspruch 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Dicarbonsäure : Polyäthylenglykol : Äthylenglykol im Copolymeren etwa 1 : 0,8 : 0,2 bis 1 : 0,2 : 0,8 beträgt.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Durchschnittsmolekulargewicht des Copolymeren etwa 3000 bis etwa 5000 beträgt.
23. Verfahren nach Anspruch 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnte wässrige Lösung als Spülbad eines Waschverfahrens eingesetzt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 12 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnte wässrige Lösung als zusätzlichen Bestandteil etwa 0,000 05 bis etwa 0,05 % eines Emulgators enthält.

Für: The Procter & Gamble Company


Dr. H. J. Wolff
Rechtsanwalt

BAD ORIGINAL


309818/1094